

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-163468

(43)Date of publication of application : 29.06.1993

(51)Int.Cl. C09J 7/02
C09J 7/02
C09J133/00
C09J163/00
// C08G 59/14
C08J 5/12

(21)Application number : 03-352077 (71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 13.12.1991 (72)Inventor : OKUMURA KAZUTO
TAKADA SHINICHI
MORIMOTO YUICHI

(54) TACKY AGENT FOR SURFACE PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject tacky agent, having a specific elastic modulus, good in applicability to resin plates, hardly any change with time after application and excellent in high-speed peelability by crosslinking a specified acrylic copolymer with a specific crosslinking agent.

CONSTITUTION: The objective tacky agent is obtained by copolymerizing (A) an alkyl (meth)acrylate monomer (preferably butyl acrylate, ethyl methacrylate, etc.) with (B) a carboxyl group-containing copolymerizable monomer [preferably (meth) acrylic acid], providing a copolymer and crosslinking the resultant copolymer with (C) an epoxy-based compound having ≥ 2 epoxy groups (preferably sorbitol tetraglycidyl ether, etc.). The elastic modulus of the tacky agent after the crosslinking is 0.8-4kgf/cm. The component (B) is preferably used in an amount of 1-15 pts.wt. based on 100 pts.wt. component (A). The component (C) is preferably blended in an amount of 0.6-1 equiv. based on 1 equiv. carboxyl group in the copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.1997

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection]

or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2955095

[Date of registration] 16.07.1999

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-163468

(43)公開日 平成5年(1993)6月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J J W	6770-4 J		
	J L F	6770-4 J		
133/00	J D D	7921-4 J		
163/00	J F P	8830-4 J		
// C 0 8 C 59/14	N J N	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-352077	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成3年(1991)12月13日	(72)発明者	奥村 和人 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者	高田 信一 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者	森本 雄一 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム用粘着剤

(57)【要約】

【構成】 (メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーに対してカルボキシル基含有共重合性モノマーを共重合させてなる共重合体を、1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ系化合物で架橋してなり、架橋後の粘着剤の10%モジュラスが0.8~4.0 Kgf/cm²であることを特徴とする表面保護フィルム用粘着剤。

【効果】 本発明の表面保護フィルム用粘着剤は、樹脂板に対して良好な貼付性を示し、接着力の経時変化が室温中および加熱下においても少なく、高速剥離性が優れているという効果を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーに対してカルボキシル基含有共重合性モノマーを共重させてなる共重合体を、1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ系化合物で架橋してなり、架橋後の粘着剤の10%モジュラスが0.8～4.0 Kgf/cm²であることを特徴とする表面保護フィルム用粘着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル板、ポリカーボネイト板等の樹脂板に対する貼付性が良好で、貼付後の経時変化が少なく、しかも高速剥離性に優れた表面保護フィルム用粘着剤に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】従来、アクリル板やポリカーボネイト板、またはこれらの表面にハードコート処理やノングレア処理した樹脂板用の表面保護材料として、熔融二層押出フィルム（例えば、基材層：ポリエチレン、粘着剤層：エチレン-酢酸ビニル共重合体）が広く用いられている。しかしながら、これらの加工工程において加熱処理される場合は、上記フィルムは熱可塑性が大きいため接着面積が増大し、接着力が増し、容易に剥がせなくなったり、ひどいものでは剥離中フィルムが破れるといった不具合が生じることがある。また、ポリエチレン等のプラスチックフィルムの片面にアクリル系粘着剤を塗布した表面保護フィルムも使用されるが、やはり貼付後の接着力の上昇が大きいという問題点がある。

【0003】こうした問題点を解決するために、粘着剤の架橋密度を高め凝集力を向上させることで弱粘着としたものがあるが、このようなものでも加熱下では接着力が上昇してしまったり、常温において実用的な剥離速度（30m/分程度）での接着力が大きく、剥離作業が困難であるといった問題がある。

【0004】本発明は、樹脂板に対して良好な貼付性を示し、接着力の経時変化が室温中ではもちろんのこと、加熱下においても少なく、実用的な剥離速度（30m/分程度）において剥離性（高速剥離性）の良好な表面保護フィルム用粘着剤を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、粘着剤の主成分となるアクリル系共重合体及び架橋剤として特定のものを使用し、且つ特定の弾性率を有する粘着剤を使用することにより、上記目的を達成しえることを見出した。即ち、本発明は（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーに対してカルボキシル基含有共重合性モノマーを共重させてなる共重合体を、1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ系化合物で架橋してなり、架橋後の粘着剤の10%モジュラスが0.8～4.0 Kgf/cm²

f/cm²であることを特徴とする表面保護フィルム用粘着剤である。

【0006】本発明に用いられる（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーは、好適には炭素数4～12であり、例えばアクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソノニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどが好適なものとして例示される。

【0007】本発明に用いられるカルボキシル基含有共重合性モノマーは、不飽和カルボン酸であれば特に制限はなく、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられ、さらに好ましくはアクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

【0008】本発明に用いられる1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ系化合物としては、好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル類、また、ジグリシジルアニリン、ジグリシジールソトルイジン、トリグリシジール-p-アミノフェノール、テトラグリシジール-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のポリグリシジールアミン化合物等が挙げられ、さらに好ましくはソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、テトラグリシジール-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンが挙げられる。また、反応を促進させるために第3アミン等を触媒として添加してもよい。かかるエポキシ系化合物は、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーと上記カルボキシル基含有共重合性モノマーとを共重合して得られたアクリルゴムの架橋剤として、配合されるものである。

【0009】上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとカルボキシル基含有共重合性モノマーの組成比、及び当該共重合体に対する上記エポキシ系化合物の配合量は、架橋後の粘着剤の10%モジュラスが0.8～4.0 Kgf/cm²、好ましくは1.0～3.0 Kgf/cm²の範囲となるように調整される。しかして、使用する（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー、カルボキシル基含有共重合性モノマー及びエポキシ系化合物の種類により、これらの配合量はそれぞれ多少異なるが、通常は（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー100重量部に対して、カルボキシル基含有共重合性モノマーの配合量は0.5～20重量部、好ましくは1～15重量部である。また、得られたアクリルゴムが含有するカルボキシル基1当量当たり、通常、上記エポキシ系化合物を0.55～1当量、好ましくは0.6～1当量配合する。なお、架橋後の粘着剤の10%モジュラスが0.8 Kgf/cm²未満であると、実用的な剥離速度領域での接着力が大きく、剥離作業が容易ではなく、4.0 Kgf/cm²を越えると、初期の接着性が低下する場合があ

る。

【0010】(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとカルボキシル基含有共重合性モノマーとの重合反応は通常の条件下で行えばよく、また塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合のいずれで行ってもよく、例えば溶液重合の場合は、単量体混合物を溶解する溶剤、例えばトルエン、酢酸エチル、アセトン等の単独あるいは混合溶剤に溶かし、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルを加え、不活性ガス雰囲気下で50〜70℃に加熱すれば、3〜15時間で重合体を得ることができる。

【0011】本発明の表面保護フィルム用粘着剤は、基材に積層され、その乾燥後の層厚は0.5〜20μm、好ましくは1〜10μmである。

【0012】表面保護フィルムの基材としては、この分野で既知のものを使用すればよく、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられ、好ましくはポリオレフィン系樹脂が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂としては、ホモポリマー、コポリマー、もしくはこれらのブレンド物でもよく、具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のα-オレフィンホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー等のα-オレフィンとカルボン酸とのコポリマー、そしてこれらのブレンド物が例示される。また当該基材の膜厚は15〜100μm、好ましくは30〜60μmである。

【0013】表面保護フィルムは、片面コロナ処理した基材のコロナ処理面に、粘着剤溶液を塗布することにより製造される。

【0014】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより一層具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0015】実施例1

アクリル酸ブチル及びアクリル酸を、アクリル酸ブチル：アクリル酸=100：6（重量比）なる配合で、常法によりトルエン中で重合して共重合体（アクリルゴム）を得た。このゴム固形分100部に対し、エポキシ系化合物として、カルボキシル基1当量当たり0.83当量のテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを混合して、粘着剤溶液を作製した。得られた粘着剤溶液を、片面コロナ処理したポリエチレンフィルム（厚さ60μm）のコロナ処理面に、固形分で5μm厚さになるように塗布し、90℃で5分間加熱乾燥し、室温で5日間エージングの後、表面保護フィルムを得た。また、粘着剤溶液を、剥離処理したポリエステルフィルムに同様に塗布し、同上の条件で乾燥、エージングを行い、10%モジュラス測定用サンプルを得た。

【0016】実施例2

実施例1と同様にして、アクリル酸ブチル：アクリル酸

=100：4（重量比）なる配合で、アクリルゴムを得た。このゴム固形分100部に対し、エポキシ系化合物として、カルボキシル基1当量当たり0.61当量のテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを混合して、粘着剤溶液を作製した。得られた粘着剤溶液を用いて、実施例1と同様にして、表面保護フィルム及び10%モジュラス測定用サンプルを得た。

【0017】比較例1

実施例2と同一のアクリルゴム100部（固形分）に対し、エポキシ系化合物として、カルボキシル基1当量当たり0.2当量のテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを混合して、粘着剤溶液を作製した。得られた粘着剤溶液を用いて、実施例1と同様にして、表面保護フィルム及び10%モジュラス測定用サンプルを得た。

【0018】比較例2

実施例1と同様にして、アクリル酸ブチル：アクリロニトリル：アクリル酸=80：20：6（重量比）なる配合で、乳化重合した後、水洗・乾燥し、アクリルゴムを得た。このゴム固形分100部に対し、エポキシ系化合物として、カルボキシル基1当量当たり2.1当量のテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを混合して、粘着剤溶液を作製した。得られた粘着剤溶液を用いて、実施例1と同様にして、表面保護フィルム及び10%モジュラス測定用サンプルを得た。

【0019】比較例3

実施例2と同一のアクリルゴム100部（固形分）に対し、3モルのトリレンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとを反応させたポリイソシアネート25部を混合して、粘着剤溶液を作製した。得られた粘着剤溶液を用いて、実施例1と同様にして、表面保護フィルム及び10%モジュラス測定用サンプルを得た。

【0020】比較例4

アクリル酸ブチル：アクリル酸エチル：アクリル酸2-ヒドロキシエチル=50：50：4（重量比）なる配合で、実施例1と同様にして、アクリルゴムを得た。このゴム固形分100部に対し、3モルのトリレンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとを反応させたポリイソシアネート3部を混合して、粘着剤溶液を作製した。得られた粘着剤溶液を用いて、実施例1と同様にして、表面保護フィルム及び10%モジュラス測定用サンプルを得た。

【0021】比較例5

ポリエチレン樹脂（M1：3.2）とエチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有量14%）を全体厚が60μm（ポリエチレン層/エチレン-酢酸ビニル層=50μm/10μm）になるように、熔融共押出して感熱性2層押出フィルムを得た。

【0022】実験例1

上記の表面保護フィルム用粘着剤について、各特性を以

10

20

30

40

50

下のようにして測定した。測定項目は、10%モジュラス、初期接着力、貼付・加熱後の接着力、貼付・加熱後の高速剥離での接着力である。また、これらの結果を表1に示した。

【0023】①10%モジュラス

サンプルを指先で気泡が入らないように円柱状にする。テンシロン型引張試験機にて、チャック間サンプル長を10mmとし、引張速度300mm/分の条件で測定し、伸びが10%時点での荷重を求め、その荷重をサンプルの断面積で割った値を10%モジュラスとする。

【0024】②初期接着力

表面保護フィルムを20mm幅にカットし、三菱レイヨン製アクリル板（商品名：アクリライトム）に2Kg重のローラーを往復させて貼付し、30分後に300mm/分・*

* 180°剥離の条件で、テンシロン型引張試験機にて接着力を測定した。

【0025】③貼付・加熱後の接着力

初期接着力の場合と同様にして、表面保護フィルムをアクリル板に貼付し、70℃で3日間加熱した後に、300mm/分・180°剥離の条件で、テンシロン型引張試験機にて接着力を測定した。

【0026】④貼付・加熱後の高速剥離での接着力

初期接着力の場合と同様にして、表面保護フィルムをアクリル板に貼付し、70℃で3日間加熱した後に、300mm/分・180°剥離の条件で、テンシロン型引張試験機にて接着力を測定した。

【0027】

【表1】

	10%モジュラス(Kgf/cm ²)	初期接着力(gf/20mm幅)	接着力1*(gf/20mm幅)	接着力2***(gf/20mm幅)
実施例1	2.6	30	30	60
実施例2	1.5	40	40	180
比較例1	0.3	80	90	430
比較例2	4.5	5	浮き	浮き
比較例3	3.0	40	200	400
比較例4	0.5	100	240	800
比較例5	—	20	200	600

* : 貼付・加熱後の接着力

** : 貼付・加熱後の高速剥離での接着力

【0028】

【発明の効果】本発明の表面保護フィルム用粘着剤は、樹脂板に対して良好な貼付性を示し、接着力の経時変化

が室温中および加熱下においても少なく、高速剥離性が優れているという効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 0 8 J 5/12

識別記号

庁内整理番号

9267-4F

F I

技術表示箇所